

1143.40963X00

JC978 U.S. PRO
10/021429
12/19/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): PARK, et al.
Serial No.: Not assigned
Filed: December 19, 2001
Title: ELECTROCONDUCTIVE POLYAMIDE RESIN COMPOSTION
AND MOLDED PRODUCT FOR MOTOR COMPONENT
PREPARED THEREFROM
Group: Not assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

December 19, 2001

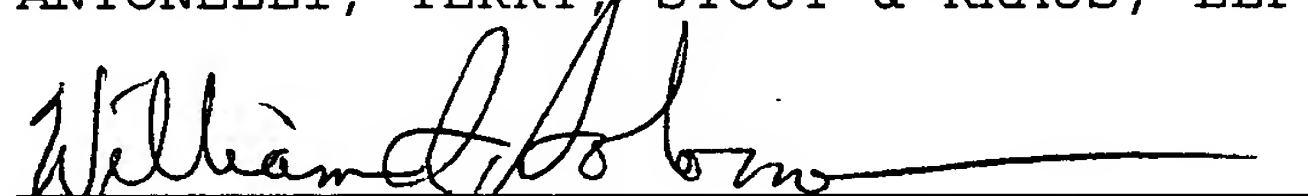
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Korean Application No.(s) 2000-0085827 filed December 29, 2000.

A certified copy of said Korean Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/amr
Attachment
(703) 312-6600

5
JC978 U.S. PTO
10/021429
12/19/01

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

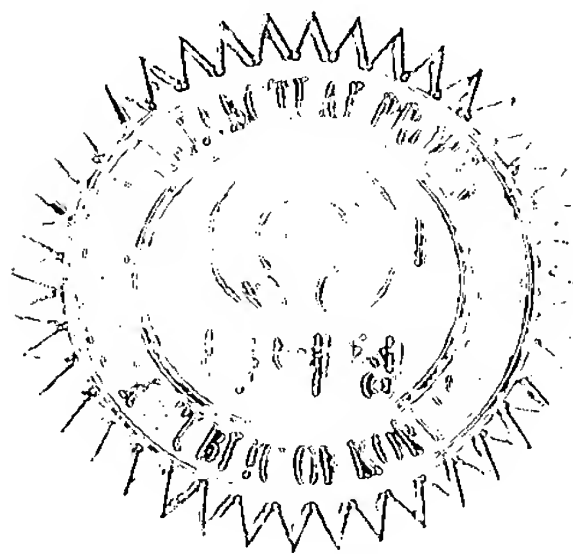
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 85827 호
Application Number PATENT-2000-0085827

출원년월일 : 2000년 12월 29일
Date of Application DEC 29, 2000

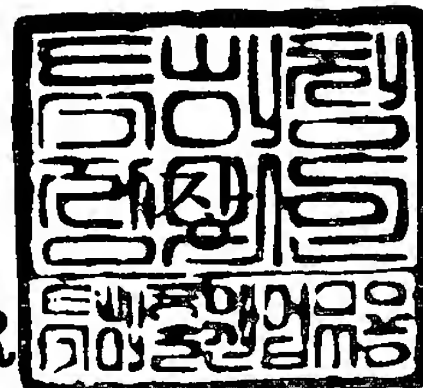
출원인 : 현대자동차주식회사 외 1명
Applicant(s) HYUNDAI MOTOR COMPANY, et al.



2001 년 08 월 21 일

특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.12.29
【국제특허분류】	C08G
【발명의 명칭】	도전성 폴리아미드 수지조성물 및 이로부터 제조된 자동차 부품용 성형품
【발명의 영문명칭】	electrically conductive polyamide resin composition and molded product for car component using the same
【출원인】	
【명칭】	현대자동차주식회사
【출원인코드】	1-1998-004567-5
【출원인】	
【명칭】	로디아폴리아마이드 주식회사
【출원인코드】	1-1999-022922-3
【대리인】	
【성명】	한양특허법인 김연수
【대리인코드】	9-1998-000054-6
【포괄위임등록번호】	2000-064233-0
【포괄위임등록번호】	2000-071122-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박수철
【성명의 영문표기】	PARK, SOO CHUL
【주민등록번호】	690310-1079818
【우편번호】	467-811
【주소】	경기도 이천시 마장면 관리 182-3
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종수
【성명의 영문표기】	LEE, JONG SU
【주민등록번호】	640515-1221425

【우편번호】 431-080
【주소】 경기도 안양시 동안구 호계동 909
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 한양특허법인 김연수 (인)
【수수료】
【기본출원료】 18 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 9 항 397,000 원
【합계】 426,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 전기적 도전성이 부여된 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 (a) 반결정성 폴리아미드 수지 40~70중량%; (b) 0.5~2.0%의 무수 말레인산이 그래프트된 열가소성 탄성체 15~40중량%; (c) 카본블랙 파우더 9~20중량%; (d) 화학식 1의 설폰아미드계 물질 1~10중량%; (e) 화학식 2의 디카르복실계 물질 0.001~0.02중량%로 구성되는 조성물로서 유연성 및 유동성이 매우 우수하고, 특히 내충격성, 도전성이 요구되어지는 압출, 사출용 부품에 적용가능하다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

도전성 폴리아미드 수지조성물 및 이로부터 제조된 자동차 부품용 성형품
{electrically conductive polyamide resin composition and molded product for
car component using the same}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 도전성 폴리아미드 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특히 유연성, 내충격성 및 도전성이 요구되어지는 압출, 사출용 부품으로서, 예를 들어 자동차용 연료필터 하우징, 연료라인, 연료 주입구 튜브, 연료탱크 등의 부품을 성형하기에 유리한 높은 유동성의 도전성 폴리아미드 수지조성물에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 폴리아미드 수지는 기계적 물성(인장강도, 굴곡강도, 탄성률), 내열성, 내화학적 등의 특성이 우수하여 자동차를 비롯한 모든 산업, 스포츠 등 다양한 분야에 널리 사용되어지고 있으며, 또한 여러 가지 기능성을 부여한 조성물들이 자동차 산업의 많은 부품에 적용되어지고 있다. 그러나 앞에서 언급한 자동차 연료 계통의 부품들은 근래에 들어와서 자동차의 경량화, 원가절감, 부식 등을 이유로 기존 금속에서 플라스틱 소재로 대체 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 특히 폴리아미드 수지는 가솔린에 대한 저항성이 우수하여 대부분의 연료 계통의

부품에 응용 개발되는 사례가 많다. 특히 연료 필터 하우징 및 연료라인 부품은 아직까지도 금속 소재가 많이 사용되어지고 있으며, 부품 특성상 가솔린에 항상 접촉을 하고 있어 플라스틱화시 가솔린에 대한 저항성이 우수한 폴리아미드 소재가 유리하다.

<3> 그러나 일반적으로 전도성을 보유하지 못하는 폴리아미드로 이러한 부품에 적용할 경우, 특히 연료 계통 부품 즉 연료필터 하우징 및 연료라인의 경우 가솔린이 자동차 엔진 실린더까지 이동시 매우 빠른 속도로 이동하기 때문에 내부 마찰에 의해 발생하는 정전기가 부품의 한 부분에 누적되어 어느 시점에서 누적된 전압은 인접한 금속에 가장 가까운 지점에서 방전이 일어나게 된다. 이러한 현상이 지속적으로 발생하게 되면, 방전 부위에 미세한 크랙이 발생하게 되며 그곳을 통해 가솔린이 새어 나올 경우 화재 또는 폭발의 위험이 있다. 따라서, 이러한 자동차 부품에는 마찰에 의해 발생하는 정전기를 발산할 수 있는 전기적 도전성이 갖추어질 것이 요구된다.

<4> 또한 이러한 자동차 부품들은 자동차 추돌 또는 충돌시에 쉽게 깨지거나, 크랙이 발생 되지 않아야 하며 특히 추운 지방에서 운행시 저온에서 지속적인 사용에도 견딜 수 있는 높은 내충격성과 아울러 유연성이 필요하다.

<5> 이러한 상황에서, 미국특허 제 5,164,084 및 제 5,164,879호의 경우, 8%의 금속 섬유(Steel Fiber)를 첨가한 폴리아미드-12 수지 조성물에 관한 것으로서, 체적 고유저항(Volume resistivity)이 106 ohm-cm 이하로서 도전성, 내가솔린성, 내충격성 등에 유리하여 연료 필터 하우징 부품에 실용화된 바 있으나, 원가가 높은 단점이 있으며, 아울러 유연성, 내충격성이 다소 부족하였다. 미국특허 제

4,655,964호, 제 4,702,859호의 경우도 마찬가지로 내충격성, 유연성, 성형성이 다소 부족하여 연료 필터 하우징, 연료라인, 연료 주입구 튜브등에 적용하기는 다소 무리가 있다.

<6> 일본 특허 소58-93756에서는 폴리아미드수지에 에틸렌계 공중합 탄성체 및 카본블랙으로 이루어진 조성물을 공지하고 있는데, 이 조성물로부터 제조된 성형품은 전기적 도전성 및 약간의 내충격성은 만족되나, 자동차 연료계통의 부품에 적용하기 위한 고유연성, 고충격성, 성형에 유리한 고유동성 등과 같은 품질은 제공하지 못한다. 미국특허 4,569,786호에 공지된 폴리아미드 수지에 메탈릭섬유+카본섬유 8~20중량%로 구성된 조성물은 전기적 도전성, 기계적 강도 등은 우수하지만 마찬가지로 자동차 연료계통의 부품에 적용하기 위한 고유연성, 고충격성, 성형에 유리한 고유동성 등과 같은 품질은 제공하지 못한다. 일본특허 소60-26057호에 공지된 도전성을 함유한 성형용 폴리아미드 수지조성물을 보면 폴리아미드에 메탈릭섬유, 유리섬유, 에틸렌계 아이오노머를 혼합하여 얻은 조성물은 전기적 도전성, 기계적강도 등은 양호하지만 내충격성, 고유연성, 성형성 면에서 불리하여 연료계통의 부품에 적용하기는 무리가 있다. 일본특허 소 61-89258호, 소61-207465호 등에 공지된 도전성 열가소성 수지조성물 역시 전기적 도전성은 우수하지만 내충격성, 유연성, 성형성 면에서 매우 불리하다. 일본 특허 소63-51455호의 도전성 수지조성물을 보면 유연성 및 도전성을 부여하기 위해 폴리아미드 수지에 에틸렌계 아이오노머 및 카본블랙을 혼합한 조성물을 공지하고 있는데, 유연성 및 도전성은 어느 정도 부여됨에도 불구하고, 본 발명에서 추구하는 고유연성, 내충격성, 고유동성의 품질은 발현되지 않는다.

<7> 미국특허 제 4,655,964호에서 공지한 도전성 나일론 성형 재료 조성물의 경우 선행 나일론 수지에 20~50중량%의 미네랄 필라(카오린, 칼슘 메타실리케이트) 및 4~6%의 카본 블랙으로 이루어진 조성물로서 어느 정도의 도전성 발현이 되나 만족할 만한 수준이 아니며, 아울러 내충격성, 유연성, 성형성 측면에서는 매우 불리한 단점을 가지고 있다. 미국특허 제 4,702,859호에 공지된 자일렌디아민(Xylenediamine)과 지방족 디카르복실산(Aliphatic dicarboxylic acid)에서 유래되는 폴리아미드100중량부와 폴리아미드-66 수지 5~100중량부, 유리섬유 30~300중량부, 카본블랙 5~40 중량부, 그래파이트(Graphite) 5~40 중량부로 구성되어지는 도전성 폴리아미드 수지 조성물을 보면 도전성, 기계적 강도, 탄선율, 열변형 온도 등은 매우 우수하나, 역시 내충격성, 유연성 측면에서 불리할 뿐 아니라, 원가가 높기 때문에 경제적이지 못하다. 유럽특허 EP 0 327 384호에 공지된 유연성 및 터프니스(Toughness)가 향상된 도전성 폴리아세탈 조성물의 경우 전기적 도전성은 만족할 만한 수준이나, 연료 계통의 부품에 적용하기 위한 내충격성, 유연성, 성형성 측면에서는 매우 불리한 단점을 가진다.

<8> 유럽특허 EP 0 685 527 A1호에 공지된 폴리페닐렌에테르-폴리아미드(PolyPhenylene Ether-Polyamide) 수지에 1~7 중량부 도전성 카본블랙으로 구성된 조성물은 도전성은 어느 정도 만족할 만하나, 기타 내충격성, 유연성, 성형성 측면에서 자동차 연료 계통 부품에 적용이 어려운 단점이 있다. 또한 유럽특허 EP 0 866 098에 공지된 조성물은 상기 유럽특허 EP 0 685 527 A1호 조성물을 한 단계 발전 시켜 내충격성 면에서 양호하여졌으나, 특히 유연성, 성형성 측면에서 불리한 단점을 가진다. 또한 일본특허 평11-53941호에 공지된 도전성 폴리아미

드 수지조성물을 살펴보면 변성 폴리에틸렌계애의 혼합으로 얻어진 내충격성 폴리아미드 수지 A에 도전성 부여를 위해 카본블랙 및 티탄산 칼륨과 BBSA를 혼합하여 별도로 제조된 조성물은 어느 정도의 도전성, 유연성, 내충격성이 발현되나, 당 특허가 추구하고자 하는 수준에는 미치지 못하며, 더욱이 성형성 개량 측면에서 매우 부족한 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 이에 본 발명자는 전술한 종래기술이 가지는 한계점을 개선하여 특히 목표로 하는 자동차 연료 계통의 부품들에 적용시 필요한 품질 수준을 맞추기 위해 적합한 소재를 개발하고자 연구한 결과 화학식 1의 설폰아미드계 물질과 화학식 2의 디카르복실계 물질로 이루어진 조성물이 여러가지 특성을 높일 수 있다는 점을 발견하여 본 발명에 이르게 되었다.

<10> 본 발명의 목적은 연료 계통의 자동차 부품인 연료 필터 하우징, 연료라인, 연료 주입구 튜브, 연료탱크등에 필요로 하는 특성인 도전성, 고내충격성, 고유연성, 성형성에 유리한 유동성이 우수한 폴리아미드 수지 조성물을 제공 하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

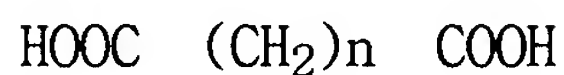
<11> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, (a) 반결정성 폴리아미드 수지 40~70 중량%; (b) 0.5~2.0%의 무수말레인산이 그래프트된 열가소성 탄성체 15~40중량%; (c) 카본블랙 파우더 9~20중량%;(d) 하기 화학식 1의 설폰아미드계 물질

1~10중량%; 및 (e) 하기 화학식 2의 디카르복실계 물질 0.001~0.02중량% 을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물을 제공한다.

<12> 【화학식 1】

$R_1-SO_2-NH-R_2$ (이 때, R_1 및 R_2 는 알킬, 벤질, 페닐, 알킬페닐 및 디알킬페닐 중에서 선택된 것을 나타내며, 여기에서 알킬은 C_nH_{2n+1} ($n \leq 8$)이다)

<13> 【화학식 2】



<14> 본 발명은 또한, 상기 폴리아미드 수지가 상대점도가 2.8 내지 3.5 이고, 폴리아미드-6, 폴리아미드-66, 이들의 공중합 폴리아미드 수지로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 내지 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물을 더욱 제공한다.

<15> 본 발명은 또한, 상기 도전성 카본 블랙이 퍼네이스 블랙(Furnace black), 케첸 블랙(Ketjen black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black) 및 열가공 블랙(Thermal black) 중에서 선택되며, 비표면적(BET)은 $500m^2/g$ 이상이고 흡유량(DBP)는 200 ml/100g 이상인 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물을 더욱 제공한다.

<16> 본 발명은 또한, 상기 설폰아미드계 물질이 N-프로필 벤젠 설폰아미드, N-부틸 벤젠 설폰아미드, N-헥실 벤젠 설폰아미드, N-옥틸 벤젠 설폰아미드, N-페닐 벤젠 설폰아미드, N-디메틸페닐 벤젠 설폰아미드, N-이소프로필페닐 벤젠 설폰아미드

드, N-부틸페닐 벤젠 설펜아미드, N-메틸 메틸벤젠 설펜아미드, N-에틸 메틸벤젠 설펜아미드, N-부틸 메틸벤젠 설펜아미드, N-부틸 부틸벤젠 설펜아미드, N-부틸 이소프로필벤젠 설펜아미드, N-부틸 부틸벤젠 설펜아미드, N-페닐 메틸벤젠 설펜아미드, N-디메틸페닐 메틸벤젠 설펜아미드 및 N-이소프로필페닐 메틸벤젠 설펜아미드 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물을 더욱 제공한다.

<17> 본 발명은 또한, 상기 열가소성탄성체가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌에틸렌-프로필렌계 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔계 고무, 에틸렌-부텐계 고무, 에틸렌-옥텐계 고무, 에틸렌-아크릴계 고무 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물을 더욱 제공한다.

<18> 본 발명은 또한, 상기 반결정성 폴리아미드 수지의 상대점도가 96% 황산 100ml 에 시료 1g을 용해시킨 후 우베로드 점도계로 측정한 것임을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물을 더욱 제공한다.

<19> 본 발명은 또한, 상기 기재의 수지 조성물로 제조된 것을 특징으로 하는 자동차 부품용 성형품을 제공한다.

<20> 본 발명은 또한, 상기 자동차 부품이 연료필터 하우징 또는 연료라인인 것을 특징으로 하는 성형품을 제공한다.

<21> 이하, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다.

- <22> 본 발명의 도전성 폴리아미드 수지조성물의 구성을 살펴보면, (a) 반결정성 폴리아미드 수지 40~70 중량%; (b) 0.5~2.0%의 무수말레인산이 그래프트된 열가소성 탄성체 15~40중량%; (c) 카본블랙 파우더 9~20중량%; (d) 화학식 1의 설폰아미드계 물질 1~10중량%; 및 (e) 화학식 2의 디카르복실계 물질 0.001~0.02중량% 을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <23> 여기서 사용된 폴리아미드 수지(a)로는 입실론 카프로락탐을 개환중합하여 얻어진 폴리아미드-6 수지, 헥사메칠렌디아민과 아디핀산으로부터 얻어진 폴리아미드-66 수지, 상기 폴리아미드-6 및 폴리아미드-66 수지를 만들기 위해 사용되어지는 각각의 단량체인 입실론 카프로락탐 및 헥사메칠렌디아민과 아디핀산이 적절한 비율로서 중합하여 얻어진 공중합 폴리아미드 수지를 사용할 수 있으며, 본 발명의 목적에 위배되지 않는 범위 내에서 1종 또는 2종을 혼합하여 사용할 수 있다. 선택된 폴리아미드 수지는 상대 점도가 2.8~3.5(96% 황산 100ml 에 수지 1g을 용해시킨 후 우베로드 점도계를 이용 23°C에서 측정)의 범위에 있는 것이 가장 효과적이다. 만일 2.8이하일 경우 다소 유동성은 유리하나 동일한 함량의 열가소성 탄성체를 혼합시 다소 내충격성이 떨어지는 문제점이 있으며, 물론 내충격성을 보완하기 위해 좀더 많은 함량의 열가소성 탄성체를 사용할 수 있으나 이는 경제적인 면에서 불리하다. 또한 3.5 이상의 것을 사용시 내충격성은 우수하나, 유동성 측면에서 다소 불리하다.
- <24> 내충격성을 올리기 위한 방법으로 0.5~2.0%의 무수말레인산이 그래프트된 열가소성 탄성체 15~40중량%의 범위에서 사용시 내충격성이 크게 향상 시킬 수 있으며, 아울러 유연성 보강 효과도 추가로 얻을 수 있다.

- <25> 이들은 폴리아미드 수지의 아민기와 화학적으로 결합함으로써 혼련성을 높일 뿐 아니라 무수말레인산이 그래프트되어 있어 가솔린에 의한 열가소성 탄성체의 용출을 방지할 수 있도록 무수말레인산이 그래프트되어 있어야 한다. 무수말레인산의 그래프트율이 높을수록 분산성은 높아지고 가솔린에 의한 용출성이 낮아지나 유동성이 저하되므로 대개 2.0 중량% 이하에서 선택되는 것이 좋다. 이런 열가소성 탄성체의 적정함량은 적용환경에 따라 다르나 대개 15~40 중량% 범위에서 선택하면 내충격성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- <26> 사용될 수 있는 열가소성 탄성체로 종류에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌에틸렌-프로필렌계 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔계 고무, 에틸렌-부텐계 고무, 에틸렌-옥텐계 고무, 에틸렌-아크릴계 고무 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체 등이 포함될 수 있다.
- <27> 도전성을 부여키 위해 사용된 카본 블랙으로서는 퍼네이스 블랙(Furnace black), 케첸 블랙(Ketjen black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black), 열가공 블랙(Thermal black) 등이 사용될 수 있으며, 그 중에서도 케첸 블랙이 가장 바람직하다.
- <28> 카본 블랙은 비표면적(BET)은 $500\text{m}^2/\text{g}$ 이상이어야 하며 가능하면 클수록 유리하며 흡유량(DBP)는 $200\text{ml}/100\text{g}$ 이상 것이 바람직하다 (Plastics Engineering /April '95, pp. 29~32; 'Special Carbon Blacks for Plastics').
- <29> 도전성 카본 블랙의 함량은 종류에 따라 다소 차이가 있으나 9~20 중량% 범위가 바람직하며, 가능하면 적은 함량으로 목표로 하는 도전성을 얻을 수 있도록

록 가공조건과 원료성분의 조합을 최적화시켜야 한다. 만일 사용 함량이 9 중량% 이하의 함량에서는 도전성 발현이 미흡하며, 사용함량이 20 중량%를 초과할 경우 유동성, 내충격성 및 유연성이 급격히 저하되어 상대적으로 불리하므로 가능한 20 중량 % 이하에서 도전성을 극대화시키는 것이 바람직하다.

<30> 유연성을 부여키 위해 사용된 화학식 1의 설포아미드계 물질은 폴리아미드와의 친화성이 좋아서 잘 혼련되며 유연성을 개선하는데 매우 효과적이며, 가솔린에 침적시 용출될 염려가 없다. 사용 함량은 1 ~ 10 중량%의 범위가 가장 적당하며 만일 1중량% 미만으로 사용시 유연성의 효과가 거의 없으며, 10중량%를 초과 할 경우 너무 과량으로 조성물을 제조 하기가 어려우며, 최종 성형품 제작시 성형온도에서 휘발될수 있으며, 외관으로 돌출되어 외관이 미려하지 못할수 있다.

<31> 대표적인 설포아미드계 물질로서는 N-프로필 벤젠 설포아미드, N-부틸 벤젠 설포아미드, N-헥실 벤젠 설포아미드, N-옥틸 벤젠 설포아미드, N-페닐 벤젠 설포아미드, N-디메틸페닐 벤젠 설포아미드, N-이소프로필페닐 벤젠 설포아미드, N-부틸페닐 벤젠 설포아미드, N-메틸 메틸벤젠 설포아미드, N-에틸 메틸벤젠 설포아미드, N-부틸 메틸벤젠 설포아미드, N-부틸 부틸벤젠 설포아미드, N-부틸 이소프로필벤젠 설포아미드, N-부틸 부틸벤젠 설포아미드, N-페닐 메틸벤젠 설포아미드, N-디메틸페닐 메틸벤젠 설포아미드 및 N-이소프로필페닐 메틸벤젠 설포아미드 중에서 어느 것이나 사용할 수 있으나, 이중에서도 N-부틸 벤젠설포아미드가 효과적이다.

<32> 상기의 성분으로 구성된 조성물은 여러가지 특성 즉 내충격성, 전기적 도전성, 유연성 등의 품질이 매우 만족스러워 여러가지 성형품에 적용되어 질 수 있으나,

실제 제품을 성형하는 업체들은 생산성, 생산비용을 절감하기 위해 빠른 성형을 시도하며, 이러한 성형 업체의 요구 수준을 맞추기 위해 조성물 자체가 성형에 유리하도록 높은 유동성을 가질 필요가 있으며, 이러한 목적으로 여러가지 방법들이 강구되고 있으나 지금까지 만족할 만한 해결방법을 찾지 못하였으나, 이를 실현하기 위한 다양한 조성물 연구를 하던중 디카르복실계 물질(화학식 2)을 0.001 ~0.02중량% (선택된 폴리아미드 수지 100%에 대해)의 범위에서 사용시 모든 특성을 유지하면서 유동성을 현저히 개선할 수 있다는 것을 발견하였다. 그러나, 만일 사용 함량이 0.1 중량% 이하이면 유동성 개량 효과가 거의 없으며, 0.3 중량% 이상이면 상기 조성 물을 얻기 위해 압출기에서 가공성이 불량한 단점이 있다.

<33> 이 밖에도 가공안정제, 활제, 산화방지제, 광택제, 분산제, 핵제 등을 본 발명의 목적에 위배되지 않는 범위 내에서 사용하여 여러 가지 효과를 부여할 수 있다.

<34> 이하, 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것에 불과한 바, 이 실시예에 개시된 범위로 본 발명이 축소 해석되어져서는 안될 것이다.

<35> <실시예 1~7>

<36> (a) 상대점도(96% 황산 100ml에 시료 1g을 용해시킨 후 우베로드 점도계로 측정)가 3.0 인 폴리아미드-6 수지 또는 폴리아미드-66, (b) 도전성 카본블랙으로서 케첸 블랙 (c) 유연제로서 N-부틸벤젠설포아미드 (d) 열가소성 탄성체 (e) 디카르복실계 물질로 구성된 원료를 하기 표 1~2와 같이 비율별로 배합하여 일축 또는

이축압출기 어느 것이나 가능하나 여기서는 L/D가 30인 도시바(TOSIBA)제 이축 압출기를 이용하였으며 혼련시켰다. 이 때 가공온도는 240 ~ 280℃였고, 스크류 회전속도는 200~300rpm였으며, 노즐을 통해 혼합되어 나오는 레이스를 냉각조에 서 수냉시킨 후 컷터를 이용해 펠렛화한 후 품질 평가용 시편을 제작하기 위해 질소분위기의 건조기 95℃ 온도에서 5시간 건조하였다. 건조된 각각의 펠렛을 이용 품질 평가용 시편을 제작한 후 각종 물성을 평가하여 하기 표 3에 나타내었다.

<37> 비교예 1~5

<38> 본 발명에서 제안한 범위를 벗어나는 경우의 조성물들에 대한 효과를 보기 위해 표 2의 배합비율에 준하여 실시예 1~7와 같이 제조하여 평가하였으며 물성 평가 결과를 표 4에 나타내었다.

<39> [표1]

<40>

항목	실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
폴리아미드-6 수지(#1)	65.8	67.8	58.5		49.5	49.8	45.8
폴리아미드-66 수지 (#2)				52.5			
열가소성 탄성체(#3)	20	15	25	30	30	35	35
카본 블랙(#4)	9	10	11	12	15	12	12
설폰아미드계 물질(#5)	5	5	5	5	5	3	7
디카르복실계 물질(#6))	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2

#1 : 상대점도(96% 황산 100ml에 시료 1g을 용해시켜 우베로드 점도계로 측정함)가 3.0인 펠렛상의 폴리아미드-6 수지
 #2 : 상대점도(96% 황산 100ml에 시료 1g을 용해시켜 우베로드 점도계로 측정함)가 2.8인 펠렛상의 폴리아미드-66 수지
 #3 : 열가소성 탄성체로서 Shell chemical에서 생산된 Kraton FG 1901X
 #4 : Vulcan XC-72, Cabot Corporation
 #4 : N-부틸 벤젠 설폰아미드
 #5 : 디카르복실 물질로서 다음과 같은 물질 H₂N-(CH₂)₁₀-COOH

<41> [표2]

<42>

항목	비교예					
	1	2	3	4	5	6
폴리아미드-6 수지(#1)	64.5	63.5		53.8	52.8	
폴리아미드-66 수지 (#2)			53.0			44.5
열가소성 탄성체(#3)	30	10	30	35	35	35
카본 블랙(#4)	15	11	12	8	12	12
설포아미드계 물질(#5)		5	5	3		7
디카르복실계 물질(#6))	0.5	0.5		0.2		1.5

#1 : 상대점도(96% 황산 100ml에 시료 1g을 용해시켜 우베로드 점도계로 측정함)가 3.0인 펠렛상의 폴리아미드-6 수지
 #2 : 상대점도(96% 황산 100ml에 시료 1g을 용해시켜 우베로드 점도계로 측정함)가 2.8인 펠렛상의 폴리아미드-66 수지
 #3 : 열가소성 탄성체로서 Shell chemical에서 생산된 Kraton FG 1901X
 #4 : Vulcan XC-72, Cabot Corporation
 #4 : N-부틸 벤젠 설포아미드
 #5 : 디카르복실 물질로서 다음과 같은 물질 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$

<43> [표3]

<44> 물성평가 결과(실시예)

<45>

항목	실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
체적고유저항, $\log(R_v)(\Omega)$ #1	5	4	4	3	1	3	2
굴곡탄성율 (Mpa) #2	1800	2000	1200	1000	900	700	500
인장파단신율 (%) #3	50	30	60	55	80	120	140
아이조드충격강도 노치부 (kg.cm/cm) #4	25	18	45	50	52	85	90
용융지수(MI) #5	8	10	13	5	10	7	12

#1 : 체적고유저항 : ASTM D-257에 준하여 평가했으며, 시편은 40X40X3mm 사각시편으로 Ultra Megohmmeter(일본 TOA사 설비)에서 측정(500Volt, 60sec), 로그값(log value)으로 표시함.
 #2 : ASTM D-790에 준한 굴곡강도 시편으로 측정된 값이 적을수록 유연함.
 #3 : ASTM D-638에 준한 인장강도 시편으로 측정
 #4 : ASTM D-256에 준하며 노치 상태로 평가함.
 #5 : ASTM D-1238에 준하며 275oC 2.16kg load하에서 측정하였으며, 값이 클수록 유동성이 우수하여 성형성이 유리하다

<46> [표4] 물성평가 결과(비교예)

<47>

항목	비교예				
	1	2	3	4	5
체적고유저항, log(Rv)(Ω) #1	3	6	4	11	6
굴곡탄성율 (Mpa) #2	2000	2800	1000	700	1500
인장파단신율 (%) #3	12	10	40	110	25
아이조드충격강도 노치부 (kg.cm/cm) #4	10	5	50	88	70
용융지수(MI) #5	9	12	1	7	0.3
#1 : 체적고유저항 : ASTM D-257에 준하여 평가했으며, 시편은 40X40X3mm 사각시편으로 Ultra Megohmmeter(일본 TOA사 설비)에서 측정(500Volt, 60sec), 로그값(log value)으로 표시함. #2 : ASTM D-790에 준한 굴곡강도 시편으로 측정된 값이 적을수록 유연함. #3 : ASTM D-638에 준한 인장강도 시편으로 측정 #4 : ASTM D-256에 준하며 노치 상태로 평가함. #5 : ASTM D-1238에 준하며 275oC 2.16kg load하에서 측정하였으며, 값이 클수록 유동성이 우수하여 성형성에 유리하다.					

【발명의 효과】

<48> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 도전성 수지 조성물은 체적 고유저항(Volume Resistivity)이 10^5 (log치 5) Ω .cm 이하이며 내충격성이 매우 우수할 뿐만 아니라 유연성 및 유동성 문제를 효과적으로 해결하여 성형 가공성이 매우 우수한 바, 도전성이 요구되어지는 압출, 사출용 부품, 특히 자동차용 연료계통 부품의 용도로서 매우 유리한 장점이 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (a) 반결정성 폴리아미드 수지 40~70 중량%;
- (b) 0.5~2.0% 의 무수말레인산이 그래프트된 열가소성 탄성체 15~40중량%; (c) 카본블랙 파우더 9~20중량%;
- (d) 하기 화학식 1의 설폰아미드(Sulfonamide)계 물질 1~10중량%; 및
- (e) 하기 화학식 2의 디카르복실계 물질 0.001~0.02중량% 을 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물.

[화학식 1] $R_1-SO_2-NH-R_2$ (이 때, R_1 및 R_2 는 알킬, 벤질, 페닐, 알킬페닐 및 디알킬페닐 중에서 선택된 것을 나타내며, 여기에서 알킬은 C_nH_{2n+1} ($n \leq 8$)이다)

[화학식 2] $HOOC (CH_2)_n - COOH$

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 폴리아미드 수지는 폴리아미드-6, 폴리아미드-66, 이들의 공중합 폴리아미드 수지로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 내지 2종 이상의 혼합물이고, 상대점도가 2.8 내지 3.5의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 도전성 카본 블랙은 퍼네이스 블랙(Furnace black), 케첸 블랙(Ketjen black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black) 및 열가공 블랙(Thermal

black) 중에서 선택되며, 비표면적(BET)은 $500\text{m}^2/\text{g}$ 이상이고 흡유량(DBP)는 $200\text{ml}/100\text{g}$ 이상인 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 화학식 I의 설펜아미드계 물질은 N-프로필 벤젠 설펜아미드, N-부틸 벤젠 설펜아미드, N-헥실 벤젠 설펜아미드, N-옥틸 벤젠 설펜아미드, N-페닐 벤젠 설펜아미드, N-디메틸페닐 벤젠 설펜아미드, N-이소프로필페닐 벤젠 설펜아미드, N-부틸페닐 벤젠 설펜아미드, N-메틸 메틸벤젠 설펜아미드, N-에틸 메틸벤젠 설펜아미드, N-부틸 메틸벤젠 설펜아미드, N-부틸 부틸벤젠 설펜아미드, N-부틸 이소프로필벤젠 설펜아미드, N-부틸 부틸벤젠 설펜아미드, N-페닐 메틸벤젠 설펜아미드, N-디메틸페닐 메틸벤젠 설펜아미드 및 N-이소프로필페닐 메틸벤젠 설펜아미드 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 열가소성탄성체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌에틸렌-프로필렌계 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔계 고무, 에틸렌-부텐계 고무, 에틸렌-옥텐계 고무, 에틸렌-아크릴계 고무 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 반결정성 폴리아미드 수지의 상대점도는 96% 황산 100 ml에 시료 1g을 용해시킨 후 우베로드 점도계로 측정한 것임을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 화학식 2의 디카르복실계 물질은 n 이 1 내지 20의 범위에 있는 것임을 특징으로 하는 도전성 수지 조성물

【청구항 8】

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항 기재의 수지 조성물로 제조된 것을 특징으로 하는 자동차 부품용 성형품.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 자동차 부품은 연료필터 하우징 또는 연료라인인 것을 특징으로 하는 자동차 부품용 성형품.